

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-911

(P2004-911A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 71/02	B O 1 D 71/02	4 D 0 0 6
B O 1 D 53/22	B O 1 D 71/02 5 0 0	4 G 1 4 0
B O 1 D 61/14	B O 1 D 53/22	
B O 1 D 69/12	B O 1 D 61/14	
C O 1 B 3/56	B O 1 D 69/12	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-70587 (P2003-70587)	(71) 出願人	591178012
(22) 出願日	平成15年3月14日 (2003.3.14)		財団法人地球環境産業技術研究機構
(31) 優先権主張番号	特願2002-82866 (P2002-82866)		京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地
(32) 優先日	平成14年3月25日 (2002.3.25)	(74) 代理人	100077012
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 岩谷 龍
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「エネルギー有効利用基盤技術先導研究開発 非平衡反応系による高効率物質併産プロセス技術の研究開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)		(72) 発明者	松村 安行
			京都府相楽郡木津町木津川台9-2 地球環境産業技術研究機構内
		(72) 発明者	中森 俊江
			京都府相楽郡木津町木津川台9-2 地球環境産業技術研究機構内
		(72) 発明者	鈴木 栄二
			京都府相楽郡木津町木津川台9-2 地球環境産業技術研究機構内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 限外濾過膜及び水素分離膜、その製造方法並びに水素の分離方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、熱安定性及び化学的な耐性を有し、物理的な衝撃にも強く、しかも高温における接続性にも優れ、水素分離膜として有用な限外濾過膜を提供することを目的とする。

【解決手段】 焼結金属で形成された膜の空隙部を金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／またはセラミックス微粒子で充填してなることを特徴とする限外濾過膜。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

焼結金属で形成された膜の空隙部を金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／またはセラミックス微粒子で充填してなることを特徴とする限外濾過膜。

【請求項 2】

焼結金属で形成された膜の空隙部を（イ）金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／または（ロ）セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上にパラジウム薄膜を密着させたことを特徴とする水素分離膜。

【請求項 3】

焼結金属で形成された膜の空隙部を（イ）金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／または（ロ）セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上に（イ）パラジウム薄膜及び／または（ロ）パラジウム合金の薄膜を密着させたことを特徴とする水素分離膜。

10

【請求項 4】

パラジウム合金がパラジウムと、銀、金、白金、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる一種または二種以上の貴金属であることを特徴とする請求項 3 に記載の水素分離膜。

【請求項 5】

焼結金属で形成された膜の空隙内に金属微粒子、金属酸化物微粒子、セラミックス微粒子を流通させることを特徴とする請求項 1 に記載の限外濾過膜の製造法。

20

【請求項 6】

焼結金属で形成された膜の空隙部を（イ）金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／または（ロ）セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上にパラジウム薄膜を密着させることを特徴とする請求項 2 に記載の水素分離膜の製造法。

【請求項 7】

焼結金属で形成された膜の空隙部を（イ）金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／または（ロ）セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上に（イ）パラジウム薄膜及び／またはパラジウム合金の薄膜を密着させることを特徴とする請求項 3 に記載の水素分離膜の製造法。

【請求項 8】

焼結金属で形成された膜の空隙部を（イ）金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／または（ロ）セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上にパラジウム薄膜を密着させた請求項 2 に記載の水素分離膜を用いることを特徴とする水素の分離方法。

30

【請求項 9】

焼結金属で形成された膜の空隙部を（イ）金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／または（ロ）セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上に（イ）パラジウム薄膜及び／または（ロ）パラジウム合金の薄膜を密着させた請求項 3 に記載の水素分離膜を用いることを特徴とする水素の分離方法。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、焼結金属で形成された膜の空隙部を金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／またはセラミックス微粒子で充填してなることを特徴とする限外濾過膜、その製造方法及びそれを使用する水素の分離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有効細孔径が 0.1 ミクロン以上、0.2 ミクロン以下の細孔によって構成される膜は限外濾過膜と呼ばれ混合気体の分離、気液分離、固液分離等の分離用途、触媒担体、気体あるいは液体分離膜の支持体等の気体及び／または液体の透過体の構成物としての用途等

50

がある。そのような物質としては高分子多孔性膜、多孔質ガラス膜、アルミナ等の多孔質セラミックス膜、焼結金属膜、等が挙げられる。しかし、高分子材料は熱及び化学的な耐性に乏しいし、多孔質ガラス膜は通常、水蒸気に対して耐性が乏しい。また、アルミナ等の多孔質セラミックスは、それらの欠点はないものの金属への接合性が悪く特に高温で使用する場合、装置への接続は容易ではない。その点、焼結金属膜はそのような熱及び化学的な耐性および接続性に優れているが有効細孔径を小さくすることが難しく有効細孔径は通常0.2ミクロン以上である。そこで、このような焼結金属膜表面に例えば懸濁したセラミックス溶液を塗布することにより有効細孔径が0.01から0.2ミクロンのセラミックス膜をコーティングし、限外濾過膜とする。しかし、このような膜ではセラミックスと金属の熱膨張性が異なるため熱衝撃を受けた場合、金属-セラミックスの接合性が悪化しその結果としてセラミックス膜の亀裂や焼結金属膜表面からの剥離等が生じ、ともすれば高温での性能劣化をもたらす。また、物理的な衝撃、例えば、透過流体中にある微粒子との接触により外表面にあるセラミックス膜が傷つき性能が劣化するおそれがある。また、これらの限外濾過膜はパラジウム薄膜やパラジウム合金薄膜の支持体として利用され水素分離膜として利用されるが、やはり同様の問題が生じるため、工業的な利用価値が損なわれる。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の問題を解決し、熱安定性及び化学的な耐性を有し、物理的な衝撃にも強く、しかも高温における接続性にも優れた限外分離膜及び水素分離膜を提供するものである。

20

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、このような課題に対して種々の実験・研究を進めた結果、焼結金属膜の空隙を金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／またはセラミックス微粒子で充填すると有効細孔径が0.2ミクロン以下の限外濾過膜が得られ、所期の効果を得ることが容易になることを見だし、また、この限外濾過膜を支持体として、その上にパラジウム薄膜或いはパラジウム合金薄膜を形成すると、所期の効果を得ることが容易となることを見出し本発明を完成するに至ったものである。これらの膜の製造法は極めて容易であり、大規模な製造設備を要さず大量の製造も容易である。

30

【0005】

すなわち、本発明は

(1) 焼結金属で形成された膜の空隙部を金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／またはセラミックス微粒子で充填してなることを特徴とする限外濾過膜、

(2) 焼結金属で形成された膜の空隙部を(イ)金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／または(ロ)セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上にパラジウム薄膜を密着させたことを特徴とする水素分離膜、

(3) 焼結金属で形成された膜の空隙部を(イ)金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／または(ロ)セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上に(イ)パラジウム薄膜及び／または(ロ)パラジウム合金の薄膜を密着させたことを特徴とする水素分離膜、

40

(4) パラジウム合金がパラジウムと、銀、金、白金、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる一種または二種以上の貴金属であることを特徴とする前記(3)に記載の水素分離膜、

(5) 焼結金属で形成された膜の空隙内に金属微粒子、金属酸化物微粒子、セラミックス微粒子を流通させることを特徴とする前記(1)に記載の限外濾過膜の製造法、

(6) 焼結金属で形成された膜の空隙部を(イ)金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／または(ロ)セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上にパラジウム薄膜を密着させることを特徴とする前記(2)に記載の水素分離膜の製造法、

(7) 焼結金属で形成された膜の空隙部を(イ)金属微粒子及び／または金属酸化物微

50

粒子及び／または（ロ）セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上に（イ）パラジウム薄膜及び／またはパラジウム合金の薄膜を密着させることを特徴とする前記（３）に記載の水素分離膜の製造法、

（８） 焼結金属で形成された膜の空隙部を（イ）金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／または（ロ）セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上にパラジウム薄膜を密着させた前記（２）に記載の水素分離膜を用いることを特徴とする水素の分離方法、

（９） 焼結金属で形成された膜の空隙部を（イ）金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／または（ロ）セラミックス微粒子で充填してなる膜を支持体とし、その上に（イ）パラジウム薄膜及び／または（ロ）パラジウム合金の薄膜を密着させた前記（３）に記載の水素分離膜を用いることを特徴とする水素の分離方法、
に関する。

【０００６】

【発明の実施の形態】

請求項１に係わる発明

本発明の限外濾過膜においては、焼結金属膜を支持体とし、この支持体空隙中に金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／またはセラミックス微粒子が充填されていることが望ましい。

焼結金属膜の材質としては例えばステンレス、ハステロイ合金、インコネル合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、等が挙げられる。焼結金属膜の有効細孔径には特に制限はないが有効細孔径が０．２ミクロン程度であるのが好ましい。但し、その有効細孔径が０．２ミクロン以上であっても、請求項２で記述するように、その有効細孔径に適合する粒子サイズの金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／またはセラミックス微粒子を含んだ溶液を細孔内に流通することで、その有効細孔径を０．２ミクロン程度にすることが出来るので支障はない。また、例えば、ニッケル、銅、クロム、亜鉛、錫、鉄等の金属めっきにより、焼結金属膜表面および細孔内を金属によって修飾し、有効細孔径を小さくしてもよい。焼結金属膜空隙中に充填する金属微粒子としては例えば、ニッケル、鉄、銀、銅、パラジウム、等、微粒子である金属であれば特に制限されないが、その有効粒子径が母材となる膜の有効細孔径以下の粒子が含まれることが必須である。焼結金属膜空隙中に充填する金属酸化物微粒子及び／あるいはセラミックスとしては例えば、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化銀、酸化銅、酸化アルミ、酸化ジルコニウム、窒化珪素、等、微粒子である酸化金属あるいはセラミックスであれば特に制限されないがその有効粒子径は母材となる膜の有効細孔径以下であることが必須である。このような限外濾過膜を使用してガス透過を行った場合、例えばアルゴンガスの透過速度を基準とした場合、水素の透過速度はその３．５倍以上となる。これは有効細孔径が０．０１ミクロンから０．２ミクロンの領域に達するとクヌーセン流が生じ透過ガスの分子量の大小によって透過速度の異なりが生じるためである。また、焼結金属膜の空隙中への微粒子の充填の度合いは走査電子顕微鏡を用いて膜の断面を観察すれば容易に判明する。このような構造体である場合、焼結金属の空隙中に微粒子が保持される形態となり、その微粒子が形成する細孔が限外濾過膜としての機能を果たす。そのため濾過膜外表面を損傷させたとしても大きな性能の劣化は生じない。

【０００７】

請求項２に係わる発明

本発明の水素分離膜においては請求項１に記載されている限外濾過膜を支持体として、その上にパラジウム薄膜を形成することが好ましい。パラジウム薄膜に水素の選択的透過能があることは極めて良く知られている。請求項１に記載されている限外濾過膜を支持体とすることにより焼結金属膜上に密着性よくパラジウム薄膜を形成できるが、例えば単なる焼結金属膜上にパラジウム薄膜を形成すると焼結金属膜上の有効細孔径が大きすぎるので完全に細孔をパラジウムで封止するために多量のパラジウムを必要とし、しかも、焼結金属膜の空隙が存在するためパラジウム膜との密着性が損なわれ膜の安定性を失う結果とな

10

20

30

40

50

る。

限外濾過膜上のパラジウム膜厚としては通常、3ミクロンから50ミクロン、好ましくは5ミクロンから20ミクロンである。膜厚が小さすぎると水素の選択分離性能が失われ、膜厚が大きすぎると経済性が失われる。

【0008】

請求項3、4に係わる発明

本発明の水素分離膜においては請求項1に記載されている限外濾過膜を支持体として、その上にパラジウム薄膜及び／またはパラジウム合金の薄膜をコーティングすることが好ましい。パラジウム合金を構成する金属は、パラジウムと例えば銀、金、白金、ニッケル及びコバルト等からなる群から選ばれる一種または二種以上である（請求項4に係わる発明 10
以下も同じ。）。このようなパラジウム合金薄膜に水素の選択的透過能があり、合金化により水素透過性能が高まることは極めて良く知られている。

限外濾過膜上のパラジウム合金膜厚としては通常、3ミクロンから50ミクロン、好ましくは5ミクロンから20ミクロンである。膜厚が小さすぎると水素の選択分離性能が失われ、膜厚が大きすぎると経済性が失われる。

【0009】

請求項5に係わる発明

本発明は、上記請求項1に記載されている限外濾過膜の製造方法であって、金属微粒子及び／または金属酸化物微粒子及び／またはセラミックス微粒子及び／または金属水酸化物微粒子を溶媒に懸濁させ、それを焼結金属膜に透過させることにより、これらの微粒子を 20
焼結金属膜の空隙内に固定することを特徴とする。当該発明では焼結金属膜の空隙中に微粒子を堆積・固定する必要があるため、微粒子の有効粒径は特に制限されないもの堆積の効率化の為に、有効粒径をその有効細孔径の近傍とすることが好ましい。大きすぎると細孔に入らないし小さすぎると細孔を通過して空隙中に固定されない。微粒子としてはその粒径に制限があるだけで組成については制約はない。仮に微粒子に有機物が付着していても例えば空気中における焼成などの操作で有機物を除去し微粒子を構成する無機物が焼結金属膜の空隙中に残存するので問題がない。また、金属水酸化物がセラミックス微粒子に付着したような微粒子であっても、その有効粒径が焼結金属膜内の空隙の有効細孔径の近傍であれば問題がない。

微粒子懸濁液の膜への透過は液を膜の片方の面から細孔内に圧入するか、または／及び、 30
膜の片方を減圧にして液を吸引することによって行えばよい。焼結金属膜の有効細孔径が0.2ミクロン以上であっても、その細孔径に応じた有効粒径を有する粒子を焼結金属膜に通過せしめることにより、この粒子の焼結金属膜の空隙中への堆積が生じて有効細孔径が小さくなり、その後、粒子の有効直径を小さくしながら同様の操作を繰り返すことにより、有効細孔径が0.2ミクロン以下の限外濾過膜を得ることが出来る。この微粒子懸濁液の膜への透過操作の際に超音波等による液及び焼結金属膜の震盪を行うと、より良好な結果が得られる。

微粒子の焼結金属膜空隙中への堆積を行った後、引き続き、微粒子の粒径を変えて微粒子懸濁液の透過を行い有効細孔径の更なる制御を行っても差し支えないが、微粒子の堆積後、一旦、加熱等の操作により乾燥あるいは焼成することにより微粒子の空隙内への安定 40
化を図り、更に、この膜に微粒子を懸濁した液を通過させ、微粒子を残存する空隙内へ固定する操作を繰り返すことにより所望の有効細孔径を有する限外濾過膜を得ることが出来る。この時使用する微粒子の有効粒径は特に限定されないが、堆積の効率化の為に残存する空隙の形成する細孔の有効細孔径の近傍であることが好ましい。

【0010】

請求項6に係わる発明

本発明は上記請求項2に記載されている水素分離膜の製造方法であって、請求項1に記載の限外濾過膜を支持体として、その上にパラジウム薄膜を公知の例えば無電解めっき法、電解めっき法、化学蒸着法等のパラジウム薄膜作成方法によって形成すればよい。限外濾過膜は微粒子を堆積させた直後に使用しても支障ない。電解めっき法や無電解めっきによ 50

るパラジウム薄膜形成の場合、めっき液を限外濾過膜の片方の面から細孔内に圧入するか、または／及び、限外濾過膜の片方を減圧にして液を吸引することによって行えば、更にパラジウム薄膜の密着性が高まる。

【0011】

請求項7に係わる発明

本発明は上記請求項3に記載されている水素分離膜の製造方法であって、請求項1に記載の限外濾過膜を支持体として、その上に上記したパラジウム薄膜及び／またはパラジウム合金薄膜を公知の方法によって形成すればよい。合金薄膜作成方法としては、例えば電解めっき法、無電解めっき法や化学蒸着法等の公知のパラジウム合金薄膜作成方法によって限外濾過膜上にパラジウム合金薄膜を直接形成することが挙げられる。また、他に、例えば電解めっき法、無電解めっき法や化学蒸着法等のパラジウム薄膜作成方法によって限外濾過膜上にパラジウム薄膜を形成後、更に公知の方法、例えば電解めっき法、無電解めっき法や化学蒸着法で銀、金、白金、ニッケル、コバルト等の貴金属をその表面にコーティング後、例えば300℃以上の温度で水素等の還元ガス中で加熱することが挙げられる。これらは公知方法に従って行われてよい。

【0012】

請求項8に係わる発明

本発明は上記請求項2に記載されている水素分離膜を使用してなる水素の分離方法である。水素の分離方法としては請求項2に記載されている水素分離膜の片側（水素含有気体側）に水素を含有する気体を置き、その反対側（水素側）の水素分圧を水素含有気体側の水素分圧以下にすれば、水素分離膜中を水素が選択的に透過し、水素含有気体側にある水素を水素側に分離することができる。この水素分離膜は通常200℃から700℃、好ましくは300℃から600℃の温度で利用できる。温度が低すぎるとパラジウム膜の脆化が生じ、温度が高すぎるとパラジウム膜の劣化が生じる。このような水素分離膜を用いると水素の選択的分離が可能となる。

【0013】

請求項9に係わる発明

本発明は上記請求項3に記載されている水素分離膜を使用してなる水素の分離方法である。水素の分離方法としては請求項2に記載されている水素分離膜の片側（水素含有気体側）に水素を含有する気体を置き、その反対側（水素側）の水素分圧を水素含有気体側の水素分圧以下にすれば、水素分離膜中を水素が選択的に透過し、水素含有気体側にある水素を水素側に分離することができる。この水素分離膜は通常200℃から700℃、好ましくは300℃から600℃の温度で利用できる。温度が低すぎるとパラジウム合金膜の脆化が生じ、温度が高すぎるとパラジウム合金膜の劣化が生じる。このような水素分離膜を用いると水素の選択的分離が可能となる。

【0014】

【実施例】

製造例

以下に限外濾過膜及び水素分離膜の製造例を挙げ、本発明の特徴とするところを更にいっそう明瞭なものとする。

【0015】

製造例1

一方を封じた有効細孔径が0.2ミクロンのステンレス製焼結金属管を有効粒子径が0.07ミクロンから1.0ミクロンに分布する水酸化ジルコニウムゾルを懸濁させた水溶液に入れ、金属管の開口部を減圧し水酸化ジルコニウムゾルを懸濁させた水溶液を吸引した。この時、超音波による震盪を行い水酸化ジルコニウムゾルの分散と焼結金属膜の空隙への水酸化ジルコニウムゾルの拡散を容易なものとした。吸引を3時間行った後、120℃で乾燥を5時間行い、その後、400℃で2時間、空気中で加熱した。得られた限外濾過膜の単位膜面積当たりの水素透過速度は差圧0.2atmで135ml/cm²/min、アルゴン透過速度は37ml/cm²/minであった（H₂/Ar=3.6）。尚、

母材となった焼結金属管の単位膜面積当たりの水素透過速度は差圧0.2 atmで344 ml/cm²/min、アルゴン透過速度は131 ml/cm²/minであった(H₂/Ar=2.6)。

【0016】

製造例2

製造例1で得た限外濾過膜を母材とし製造例1と同様の手法で0.05ミクロンから0.1ミクロンに分布した水酸化ジルコニウムゾルを懸濁させた水溶液を用いて限外濾過膜を得た。得られた限外濾過膜の単位膜面積当たりの水素透過速度は差圧0.2 atmで58 ml/cm²/min、アルゴン透過速度は16 ml/cm²/minであった(H₂/Ar=4.1)。

10

【0017】

製造例3

製造例1で得た限外濾過膜を母材とし製造例1と同様の手法で0.05ミクロンから0.8ミクロンに分布したニッケル微粒子を懸濁させた水溶液を用いて限外濾過膜を得た。得られた限外濾過膜の単位膜面積当たりの水素透過速度は差圧0.2 atmで67 ml/cm²/min、アルゴン透過速度は18 ml/cm²/minであった(H₂/Ar=3.7)。

【0018】

製造例4

製造例1で得た限外濾過膜を母材とし製造例1と同様の手法で0.1ミクロンから0.8ミクロンに分布した水酸化パラジウム-水酸化ジルコニウム共沈殿物を懸濁させた水溶液を用いて限外濾過膜を得た。得られた限外濾過膜の単位膜面積当たりの水素透過速度は差圧0.2 atmで41 ml/cm²/min、アルゴン透過速度は10 ml/cm²/minであった(H₂/Ar=4.1)。

20

【0019】

製造例5

一方を封じた有効細孔径が1ミクロンのステンレス製焼結金属管を有効粒子径が0.07ミクロンから2ミクロンに分布するニッケル微粒子を懸濁させた水溶液に入れ、金属管の開口部を減圧し、ニッケル微粒子を懸濁させた水溶液を吸引した。引き続き、この金属管を水酸化ジルコニウムゾルを懸濁させた水溶液に入れ、金属管の開口部を減圧し、水酸化ジルコニウムゾルを懸濁させた水溶液を吸引した。この時、超音波による震盪を行い水酸化セリウムゾルの分散と焼結金属膜の空隙への水酸化ジルコニウムゾルの拡散を容易なものとした。吸引を3時間行った後、120℃で乾燥を5時間行い、その後、400℃で2時間、空气中で加熱した。得られた限外濾過膜の単位膜面積当たりの水素透過速度は差圧0.2 atmで30 ml/cm²/min、アルゴン透過速度は8 ml/cm²/minであった(H₂/Ar=3.8)。

30

【0020】

製造例6

製造例3で得た限外濾過膜を市販のアルカリ性触媒付与溶液に室温で浸漬し、限外濾過膜表面にパラジウム核を形成した。これを市販の無電解パラジウムめっき液に60℃で浸漬し金属管の開口部を減圧しめっき液を吸引した。めっき液の流れが停止した時点で限外濾過膜をめっき液から引き上げ洗浄、乾燥した。水素分離性能試験後、走査電子顕微鏡観察によって判明したパラジウム膜厚は7-10ミクロンであった。

40

【0021】

製造例7

一方を封じた有効細孔径が0.5ミクロンのステンレス焼結金属管を市販のニッケルストライクめっき浴に入れて電気めっきを行い、焼結金属管表面および細孔内部にニッケル薄膜を形成した。この焼結金属管を0.2ミクロンから3ミクロンに分布した水酸化セリウムゾルを懸濁させた水溶液に入れ、金属管の開口部を減圧し水酸化セリウムゾルを吸引した。引き続き、この金属管を0.1ミクロンから0.5ミクロンに分布するニッケル微粒

50

子を懸濁させた水溶液に入れ、金属管の開口部を減圧し、ニッケル微粒子を吸引した。このようにして得られた限外濾過膜を塩化パラジウム、硫酸銀、EDTA、エチレンジアミン、炭酸アンモニウム及びアンモニア水により構成されるパラジウム-銀合金めっき浴に入れ、パラジウム-銀合金薄膜を電解めっきした後、洗浄、乾燥した。水素分離性能試験後、走査電子顕微鏡観察によって判明したパラジウム合金膜厚は10～15ミクロンであった。

【0022】

以下に水素分離方法の実施例を挙げ、本発明の特徴とするところを更にいっそう明瞭なものとする。

【0023】

10

実施例1

製造例6で得た水素分離膜を300℃に保ち、分離膜の外側に水素1.4気圧とアルゴン1.4気圧の混合気体を置き水素分離膜の内側を大気圧とした。その結果、 $7\text{ ml/cm}^2/\text{min}$ の流量で水素が膜の外側から内側に分離された。また、アルゴンの透過はなかった。

【0024】

実施例2

製造例6で得た水素分離膜を600℃に保ち、分離膜の外側に水素1.4気圧とアルゴン1.4気圧の混合気体を置き水素分離膜の内側を大気圧とした。その結果、 $22\text{ ml/cm}^2/\text{min}$ の流量で水素が膜の外側から内側に分離された。また、アルゴンの透過はな

20

【0025】

実施例3

製造例7で得た水素分離膜を500℃に保ち、分離膜の外側に水素1.4気圧とアルゴン1.4気圧の混合気体を置き水素分離膜の内側を大気圧とした。その結果、 $15\text{ ml/cm}^2/\text{min}$ の流量で水素が膜の外側から内側に分離された。また、アルゴンの透過はなかった。

【0026】

【発明の効果】

本発明による限外濾過膜は公知の限外分離膜に比して熱的、機械的に安定であり、しかも製造に煩雑な操作を要求しない。従って高温における気体の粗分離や、固体と液体の濾過分離、ガス透過を伴う高温における触媒反応への利用が可能である。また、本発明による水素分離膜は公知の水素分離膜に比して熱的、機械的に安定であり、しかも製造に煩雑な操作を要求しない。従って、高温における水素の選択的分離に使用することができる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 1 B 3/56

Z

Fターム(参考) 4D006 GA06 GA41 MA06 MA08 MA11 MB01 MB03 MB15 MC02X MC03X
NA45 NA50 NA62 NA64 PA01 PB18 PB66
4G140 FA04 FA06 FB01 FC01 FE01